PCT

WELTORGANISATION FOR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C08F 297/08

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/28042

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum: 8. December 1994 (08.12.94)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/01591

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. Mai 1994 (17.05.94)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

P 43 17 655.0

27. Mai 1993 (27.05.93)

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGHAUSER, Franz [DE/DE]; Salinenstrasse 103, D-67098 Bad Duerkheim (DE). KERTH, Juergen [DE/DE]; Wattenheimer Strasse 15, D-67316 Carlsberg (DE). MUELLER, Patrik [DE/DE]; Johanniskreuzer Strasse 67, D-67661 Kaiserslautern (DE). KERSTING, Meinolf [DE/DE]; Friedelsheimer Strasse 12, D-67098 Bad Duerkheim (DE). SCHWEIER, Guenther [DE/DE]; Friedrich-Pietzsch-Strasse 14, D-67159 Friedelsheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (54) Title: MULTIPHASE BLOCK COPOLYMERS OF PROPYLENE
- (54) Bezeichnung: MEHRPHASIGE BLOCKCOPOLYMERISATE DES PROPYLENS

(57) Abstract

Ţ

The invention concerns multiphase propylene block copolymers made from (a) a propylene polymer including 0 to 5 % by wt. of other, C_2 - C_{10} , alk-1-enes and (b) a copolymer of propylene with 5 to 98 % wt. of other, C_2 - C_{10} , alk-1-enes, the multiphase block copolymers having a melting point below 155 °C and a stiffness (G modulus) which meets the following condition (I): G-Modul > $800 \, M_{\bullet} y M_{\odot}$, in which M_{\bullet}) is the quantity of the propylene polymer (a) and M_{\odot} is the quantity of the multiphase block copolymer. Such multiphase block copolymers can be obtained in particular by polymerization in the presence of metallocene-containing catalyst systems.

(57) Zusammenfassung

Mehrphasige Blockcopolymerisate des Propylens, aus a) einem Polymerisat des Propylens mit 0 bis 5 Gew.-% weiterer C_2 - C_{10} -Alk-1-ene, b) einem Copolymerisat des Propylens mit 5 bis 98 Gew.-% weiterer C_2 - C_{10} -Alk-1-ene, wobei die mehrphasigen Blockcopolymerisate einen Schmelzpunkt von weniger als 155 °C aufweisen und eine Steifigkeit (G-Modul) besitzen, die der folgenden Bedingung (I) gehorcht: G-Modul > $800 M_a$ y/ M_{co} , worin M_a) für die Menge des Propylenpolymerisats a) und M_{co} für die Menge des mehrphasigen Blockcopolymerisats steht. Die mehrphasigen Blockcopolymerisate sind insbesondere erhältlich durch Polymerisation mit Hilfe von metallocenhaltigen Katalysatorsystemen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	· MIR	Mauretanien
ΑÜ	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Beigien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien .	HU	Uogaro	NZ	Neusceland
BJ	Benin	Œ	Irland	PŁ	Polen
BR	Brasilica	П	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Ruminien
CA	Kanada	KE	Kettya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenica
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachitan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
cs	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tachechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldan	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MIN	Mongolei	VN	Vietnam

Mehrphasige Blockcopolymerisate des Propylens

Beschreibung .

5

Die vorliegende Erfindung betrifft mehrphasige Blockcopolymerisate des Propylens, aus

- a) einem Polymerisat des Propylens mit 0 bis 5 Gew.-% weiterer $C_2-C_{10}-Alk-1-ene$,
 - b) einem Copolymerisat des Propylens mit 5 bis 98 Gew.-% weiterer C₂-C₁₀-Alk-1-ene,

15 wobei die mehrphasigen Blockcopolymerisate einen Schmelzpunkt von weniger als 155°C aufweisen und eine Steifigkeit (G-Modul) besitzen, die der folgenden Bedingung (I) gehorcht:

20 G-Modul > 800 .
$$\frac{M_{a}}{M_{co}}$$
 (I)

worin $M_{a)}$ für die Menge des Propylenpolymerisats a) und M_{co} für die Menge des mehrphasigen Blockcopolymerisats steht.

25

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der so erhaltenen mehrphasigen Blockcopolymerisate zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper aus den so erhaltenen mehrphasigen Blockcopo-30 lymerisaten als wesentliche Komponente.

Mehrphasige Blockcopolymerisate finden aufgrund ihres Eigenschaftsprofils in weiten Bereichen Verwendung, beispielsweise im Fahrzeugbau, bei der Herstellung schlagzähmodifizierter Ge-

35 brauchsgegenstände wie Hartschalenkoffer oder Kunststoffvorratsgefäßen sowie zur Herstellung von Bürofolien.

Aus der DE-A 38 27 565 und der DE-A 40 01 157 sind Copolymerisate auf der Basis von Propylen und Ethylen bekannt, die mit Titan-

- 40 Trägerkatalysatoren hergestellt werden. Diese Copolymerisate weisen jedoch eine breite Molekulargewichtsverteilung auf, die aus verarbeitungstechnischen Gründen unerwünscht ist. Weiterhin zeichnen sich die aus diesen Offenlegungsschriften bekannten Copolymerisate insbesondere dann durch nicht mehr voll befriedi-
- **45** gende mechanische Eigenschaften aus, wenn ihre Schmelzpunkte deutlich verringert sind.

Die EP-A 433 990 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymerisaten des Propylens, wobei zur Polymerisation ein Metallocenkatalysator verwendet wurde und in der ersten Stufe des zweistufigen Verfahrens ein kristallines Propylenpolymer in 5 flüssigem Monomeren hergestellt wurde. Die darin beschriebenen Blockcopolymerisate weisen insbesondere eine gute Tieftemperaturschlagzähigkeit auf.

Aus der DE-A 41 30 429 ist ein Verfahren zur Herstellung von

10 mehrphasigen Blockcopolymerisaten des Propylens mit Hilfe von
Metallocenkatalysatorsystemen bekannt, welches zu Blockcopolymerisaten mit befriedigenden mechanischen Eigenschaften
führt. Für einige Anwendungsbereiche ist jedoch die mechanische
Formbeständigkeit der bisher bekannten Copolymerisate des Propy15 lens nicht immer ausreichend hoch. Dies ist insbesondere dann der
Fall, wenn derartige Copolymerisate einen niedrigen Schmelzpunkt
aufweisen, wodurch sie leichter verarbeitbar sind.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den 20 geschilderten Nachteilen abzuhelfen und neue Copolymerisate des Propylens zu entwickeln, die sich u.a. durch eine hohe mechanische Formbeständigkeit bei gleichzeitig leichter Verarbeitbarkeit auszeichnen.

25 Demgemäß wurden die eingangs definierten mehrphasigen Blockcopolymerisate des Propylens gefunden.

Diese bestehen aus einem Polymerisat des Propylens a) mit 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere mit 0 bis 3 Gew.-% weiterer

- 30 C₂-C₁₀-Alk-1-ene und aus einem Copolymerisat des Propylens b) mit 5 bis 98 Gew.-%, insbesondere mit 10 bis 96 Gew.-% weiterer C₂-C₁₀-Alk-1-ene. Besonders bevorzugte Blockcopolymerisate des Propylens enthalten als Polymerisat a) ein Propylenhomopolymerisat und als Copolymerisat b) ein Copolymerisat des Propylens
- 35 mit 15 bis 95 Gew.-% weiterer C₂-C₁₀-Alk-1-ene. Unter der Bezeichnung C₂-C₁₀-Alk-1-ene sollen dabei insbesondere C₂-C₈-Alk-1-ene wie beispielsweise Ethylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en sowie Gemische aus mehreren dieser Alk-1-ene verstanden werden. Bevorzugte C₂-C₁₀-Alk-1-ene sind
- 40 Ethylen und But-1-en sowie Gemische aus beiden Alk-1-enen.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Blockcopolymerisate auch aus zwei oder mehreren voneinander verschiedenen Copolymerisaten des Propylens b) bestehen, wobei sich diese sowohl in bezug

45 auf den Gehalt des einpolymerisierten C_2 - C_{10} -Alk-1-ens als auch in bezug auf die Art des einpolymerisierten C_2 - C_{10} -Alk-1-ens unter-

3

scheiden können. Bevorzugt sind jedoch zweiphasige Blockcopolymerisate mit einem Copolymerisat b).

Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate weisen 5 einen Schmelzflußindex von 0,1 bis 100 g/10 min, insbesondere von 0,5 bis 50 g/10 min, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg auf. Der Schmelzflußindex entspricht dabei derjenigen Menge an Polymerisat in Gramm, die innerhalb von 10 Minuten aus der nach DIN 53 735 genormten Prüfvorrichtung bei einer Temperatur von 10 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg ausgepreßt wird.

Vorzugsweise bestehen die erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate aus 20 bis 98 Gew.-%, insbesondere aus 50 bis 90 Gew.-% des Polymerisats a) und aus 2 bis 80 Gew.-%, insbeson-15 dere aus 10 bis 50 Gew.-% des oder der Copolymerisate b).

Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate des Propylens sind weiterhin charakterisiert durch einen Schmelzpunkt von weniger als 155°C, insbesondere von weniger als 150°C und eine Steifigkeit (G-Modul), welche der folgenden Bedingung (I) gehorcht:

$$G-Modul > 800 \cdot \frac{M_{a}}{M_{CO}}$$
 (I

25

wobei M_{a)} für die Menge des Propylenpolymerisats a) und M_{co} für die Menge des mehrphasigen Blockcopolymerisats steht. Die Bezeichnung Menge bezieht sich dabei auf die Gewichtsmenge des Polymerisats a) bzw. des Blockcopolymerisats. Unter der Bezeichnung mehrphasiges Blockcopolymerisat soll dabei das Gesamtpolymerisat bestehend aus dem Propylenpolymerisat a) und dem Copolymerisat b) verstanden werden.

Der Schmelzpunkt des mehrphasigen Blockcopolymerisate wird dabei 35 mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt, die Steifigkeit nach DIN 53 455. Die hierbei angewandten Prüfungsverfahren sind dem durchschnittlichen Fachmann geläufig.

Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate des Propy40 lens können unter Umständen neben üblichen Additiven noch pro
100 Gew.-Teile des mehrphasigen Blockcopolymerisats 0,01 bis
5 Gew.-Teile, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-Teile eines Nukleierungsmittels enthalten. Übliche Nukleierungsmittel sind dabei
u.a. mineralische Zusatzstoffe wie Talkum, Kieselsäure oder Kao45 lin, organische Verbindungen wie Mono- und Polycarbonsäuren sowie
deren Salze, Polymerisate wie Ethylen-Acrylester-Copolymerisate,
ferner Salze von Diestern der Phosphorsäure. Als besonders bevor-

Δ

zugtes Nukleierungsmittel wird Dibenzylidensorbitol oder eines seiner C_1 - C_8 -alkylsubstituierten Derivate verwendet. Die Nukleierungsmittel werden den erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisaten in üblichen Mischvorrichtungen, beispielsweise in Trommelmischern, Mühlen, Extrudern, Walzwerken oder Knetern beigemengt.

Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate sind erhältlich durch mehrstufige Polymerisation, wobei man bevorzugt 20 zunächst in einer ersten Polymerisationsstufe bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C und Drücken im Bereich von 1 bis 300 bar Propylen, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer C2-C10-Alk-1-ene, polymerisiert und dem daraus erhältlichen Polymerisat a) anschließend in einer zweiten Polymerisationsstufe bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C und Drücken von 1 bis 300 bar ein Gemisch aus Propylen und weiteren C2-C10-Alk-1-enen hinzupolymerisiert. Besonders bevorzugte Polymerisationsbedingungen sind dabei in beiden Polymerisationsstufen Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C und Drücke im Bereich von 5 bis 150 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Emulsion, in Suspension, in Masse oder in der Gasphase durchgeführt werden. Besonders bevorzugt ist die Gasphasenpolymerisation, insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 90°C, und Drükten im Bereich von 5 bis 40 bar, bevorzugt 15 bis 35 bar.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate eingesetzten Katalysatorsysteme enthalten als aktive Bestandteile u.a. Metallocenkomplexe von Metallen der IV. 30 und V. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal. Vorzugsweise werden dabei solche Komplexverbindungen verwendet, bei denen das Metallatom über π -Bindungen mit ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffresten verbunden ist, beispielsweise Cyclopentadienyl-, 35 Fluorenyl- oder Indenylgruppen. Weiterhin sind die bevorzugt ein-

35 Fluorenyl- oder Indenylgruppen. Weiterhin sind die bevorzugt eingesetzten Komplexverbindungen dadurch gekennzeichnet, daß das Metallatom noch mit weiteren Liganden, insbesondere mit Fluor, Chlor, Brom und Iod oder einem C_1 - bis C_{10} -Alkyl, beispielsweise einer Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, verknüpft sein 40 kann.

Besonders geeignete Metallocenkomplexe lassen sich durch folgende allgemeine Formel II kennzeichnen:

٤

5

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} - Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder -OR⁵,

20 wobei R^5 C_{10} -Alkyl, C_{6} - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

und R⁶ bis R⁹
Wasserstoff, C₁ bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges
Cycloalkyl, das seinerseits C₁- bis C₁₀-Alkyle als
Substituenten tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder
Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte Gruppen stehen können, oder
Si(R¹⁰)₃ mit

35 R^{10} C_{1} - bis C_{10} -Alkyl, C_{6} - bis C_{15} -Aryl oder C_{3} - bis C_{10} -Cycloalkyl,

40 Y für $R^{11}R^{12}Z$ oder -C - C - C - Steht,

wobei Z Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff bedeutet,

6

 $R^{11},R^{12},R^{13},R^{14}$ Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können.

Von den Verbindungen der Formel II sind diejenigen besonders geeignet, in denen

10 R^1 und R^6 gleich sind und für Wasserstoff oder C_1 - bis

C₁₀-Alkylgruppen stehen,

R⁴ und R⁹ gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-,

Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,

15

20

5

 R^2 , R^3 , R^7 und R^8 die Bedeutung

 R^3 und R^8 C_1 bis C_4 -Alkyl R^2 und R^7 Wasserstoff

haben oder zwei benachbarte Reste R² und R³ sowie R⁷ und R⁸ gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufwei-

sende cyclische Gruppen stehen,

R11, R12, R13

und R^{14} für Wasserstoff oder C_1 - bis C_8 -Alkyl,

25

M für Zirkonium oder Hafnium und

X für Chlor stehen.

30 Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

35 Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis (-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis (-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid,

40 Ethylenbis (-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis (-2-methylbenzindenyl)-hafniumdichlorid,

Dimethylmethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-

zirkoniumdichlorid,

45 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

7

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-dimethylzirkonium,

Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

5 Dimethylsilandiylbis(-2-tert.-butylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid, Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-

10 zirkoniumdichlorid,

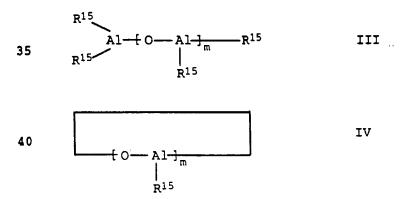
Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid, und

Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid.

15 Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist. Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren 20 sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

Die Metallocenkomplexe können auch in kationischer Form vorliegen, wie in der EP-A 277 003 und der EP-A 277 004 beschrieben 25 wird.

Neben den Metallocenkomplexen enthalten die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymerisate eingesetzten Katalysatorsysteme noch oligomere Aluminiumoxidverbindungen. Geeignet sind 30 beispielsweise offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln III oder IV



45 wobei R^{15} eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl- oder Ethylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25, steht.

8

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4 794 096 beschrieben.

5

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linear als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch 10 mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen, vorliegen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und die 15 oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus der Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems im Bereich von 10:1 bis 106:1, insbesondere im Bereich von 10:1 20 bis 104:1, liegt.

Als Lösungsmittel für diese Katalysatorsysteme werden übliche aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt, bevorzugt mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol sowie deren Mischungen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate des Propylens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn ein geträgertes Katalysatorsystem eingesetzt wird. Ge30 eignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel SiO₂ · a Al₂O₃, worin a für eine Zahl im
Bereich von 0 bis 2 steht, vorzugsweise 0 bis 0,5; dies sind im
wesentlichen Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Vorzugsweise weisen die Träger einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis
35 200 µm auf, insbesondere von 30 bis 80 µm. Derartige Produkte sind
im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel 332 der Fa. Grace.

Bei einem besonders bevorzugten Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate des Propylens 40 stellt man zuerst das Trägermaterial für den Katalysator her, dann erfolgt die Herstellung des geträgerten Katalysatorkomplexes und anschließend die Polymerisation.

Bei der Herstellung des Trägermaterials hat es sich als vorteil-45 haft erwiesen, die feuchten Kieselgele in Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise in Heptan, zu suspendieren und mit Trialkylalu-

9

minium; vorzugsweise mit Triethylaluminium, zu versetzen, zu filtrieren und zu trocknen.

Zur Herstellung des geträgerten Katalysatorkomplexes geht man 5 vorzugsweise so vor, daß man den Metallocenkomplex der allgemeinen Formel II mit Lösungsmittel versetzt, insbesondere mit Toluol, und hierzu eine Lösung von oligomeren Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln III oder IV gibt, vorzugsweise Methylalumoxan, wobei als Lösungsmittel insbesondere dasjenige 10 verwendet wird, welches auch beim Metallocenkomplex eingesetzt wurde, also bevorzugt Toluol. Anschließend wird das Trägermaterial zugegeben, wobei das Gewichtsverhältnis von Katalysator zu Trägermaterial 10:1 bis 1000:1 ausmacht, bevorzugt 100:1 bis 500:1. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und man 15 erhält ein Katalysatorpulver.

Die eigentliche Polymerisation wird in der ersten Stufe bevorzugt in der Gasphase durchgeführt, wobei man üblicherweise in einem Autoklaven Polypropylengrieß vorlegt und mit Trialkylaluminium, 20 vorzugsweise Triethylaluminium, welches als Cokatalysator dient, versetzt. Das Gewichtsverhältnis von Polypropylengrieß zu Trialkylaluminium beträgt i.a. 10:1 bis 10 000:1, bevorzugt 20:1 bis 200:1. Anschließend gibt man 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Trialkylaluminium, an Trägerkatalysator zu, heizt auf Temperatu-25 ren bis 100°C, bevorzugt 70°C, auf und erhöht den Innendruck durch Propylenzufuhr bis auf 50 bar, vorzugsweise auf 28 bar. Danach erfolgt die eigentliche Polymerisation, wobei verbrauchtes Propylen kontinuierlich durch neues Propylen ersetzt wird. Für den Fall, daß das in der ersten Polymerisationsstufe erhaltene 30 Polymerisat a) noch weitere $C_2-C_{10}-Alk-1$ -ene enthält, wird entsprechend kontinuierlich ein Gemisch aus Propylen und einem oder mehreren weiteren C_2 - C_{10} -Alk-1-enen hinzugefügt, wobei das Partialdruckverhältnis zwischen Propylen und den weiteren C_2 - C_{10} -Alk-1-enen bei 10:1 bis 10 000:1, bevorzugt bei 20:1 bis 35 5000:1 liegt.

In Anwesenheit des in der ersten Polymerisationsstufe verwendeten Metallocenkatalysators erfolgt danach in der zweiten Polymerisationsstufe die Herstellung des Copolymerisats b), üblicherweise 40 in Gegenwart des Polymerisats a). Dazu wird vorzugsweise das Polymerisat a) zusammen mit dem Metallocenkatalysatorsystem aus der ersten Polymerisationsstufe ausgetragen und in die zweite Polymerisationsstufe übergeführt, wo ein Gemisch aus Propylen und einem oder mehreren C2-C10-Alk-1-enen hinzupolymerisiert wird. Dabei 45 kann es sich empfehlen, weitere Metallocenkatalysatoren der allgemeinen Formel II sowie gegebenenfalls auch Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln III oder IV hinzuzufügen. Hierbei arbei-

10

tet man üblicherweise bei einem Druck von 5 bis 40 bar, insbesondere von 10 bis 40 bar, sowie einer Temperatur von 30 bis 80°C, insbesondere von 40 bis 75°C, wobei die verbrauchten Comonomere kontinuierlich durch neue Comonomere ersetzt werden. Dabei ist vorzugsweise ein Partialdruckverhältnis zwischen Propylen und dem oder den weiteren C2-C10-Alk-1-enen von 0,01:1 bis 100:1, insbesondere von 0,05 bis 20:1 einzustellen. Durch Veränderung des Partialdruckverhältnisses sowie durch Hinzufügen eines anderen C2-C10-Alk-1-ens können in der zweiten Polymerisationsstufe unter 10 Umständen auch zwei oder mehrere verschiedene Copolymerisate b) hergestellt werden. Nach beendeter Polymerisation wird der Autoklav entspannt.

Neben einem Autoklaven kann das zu den erfindungsgemäßen mehr15 phasigen Blockcopolymerisaten führende Verfahren auch in anderen üblichen Reaktoren durchgeführt werden, beispielsweise in einer Reaktorkaskade. Das Verfahren kann sowohl kontinuierlich, halbkontinuierlich als auch diskontinuierlich ausgeführt werden.

- 20 Das Molekulargewicht der dabei erhältlichen Polymerisate kann wie üblich durch Zugabe von Reglern, insbesondere von Wasserstoff kontrolliert werden. Weiterhin ist es möglich, Inertgase wie Stickstoff oder Argon mitzuverwenden.
- 25 Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Blockcopolymerisate des Propylens weisen einen abgesenkten Schmelzpunkt, eine enge Molmassenverteilung Mw/Mn (Verhältnis Gewichtsmittel der Molmasse -Mw- zum Zahlenmittel der Molmasse -Mn-) sowie eine hohe mechanische Formbeständigkeit auf, was insbesondere in Form von hohen Steifig-
- 30 keitswerten zum Ausdruck kommt. Die erfindungsgemäßen Blockcopolymerisate lassen sich gut verarbeiten, sind in vielen Bereichen anwendbar und eignen sich insbesondere zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

35 Beispiele

Beispiel 1

a) Herstellung des Trägermaterials

40

Zu einer Suspension von 20,2 g Kieselgel (Fa. Grace, SG 332, Teilchendurchmesser 20 - 45 μ m) in 200 ml Heptan wurden bei Raumtemperatur während 30 min 56 ml einer Lösung von 6,4 g Triethylaluminium in 48 ml Heptan zugetropft. Dabei stieg die

45 Temperatur auf 44°C an. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde abfiltriert, zweimal mit je 30 ml Pentan gewaschen und anschließend am Ölpumpenvakuum getrocknet.

11

b) Herstellung der geträgerten Metallocenkomponente

Zu 50 µmol Dimethylsilandiyl-bis(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkondichlorid (29 mg) in 20 ml Toluol wurden 13,1 ml
5 (20 mmol) einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (1,53 molar,
Fa. Witco GmbH) gegeben und 15 min gerührt. Anschließend wurden
5 g des Trägermaterials zugegeben und weitere 30 min gerührt.
Zuletzt wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Laufe von
4 Stunden am Ölpumpenvakuum entfernt. Es entstand ein gut riesel10 fähiges Katalysatorpulver.

c) Polymerisation

In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 10-Liter-Autoklaven 15 wurden nacheinander 50 g Polypropylengrieß und 4,8 ml Triethylaluminium (1 molare Lösung in Heptan) gegeben und 15 min gerührt. Anschließend wurden 1,5 g des Trägerkatalysators im Stickstoff-Gegenstrom in den Reaktor gefüllt und dieser verschlossen. Bei einer Rührerdrehzahl von 350 U/min wurde auf 70°C aufgeheizt und gleichzeitig der Innendruck stufenweise durch Propylenzufuhr bis zum Enddruck von 28 bar erhöht. Anschließend wurde 1,5 Stunden polymerisiert, wobei durch die automatische Druckregelung Frischpropylen nachgeführt wurde.

25 Anschließend wurde in der zweiten Polymerisationsstufe Propylen und Ethylen hinzupolymerisiert. Hierzu wurde der Druck auf 7,5 bar entspannt, danach durch Ethylenzufuhr zunächst auf 15 bar erhöht und anschließend auf 9,5 bar eingestellt. Über einen Zeitraum von 30 Minuten wurde ein Gemisch aus Propylen und Ethylen 30 kontinuierlich in der Gasphase polymerisiert, wobei ein Partialdruckverhältnis zwischen Propylen und Ethylen von 1:1 eingehalten wurde. Die Polymerisationstemperatur betrug 70°C. Nach beendeter Polymerisation wurde 10 Minuten lang auf Atmosphärendruck entspannt und das entstandene Blockcopolymerisat danach im Stick-

Beispiel 2

35 stoffstrom ausgetragen.

Es wurde analog dem Beispiel 1 polymerisiert, wobei man in der 40 zweiten Polymerisationsstufe anstelle von 30 Minuten nur 15 Minuten polymerisierte.

Beispiel · 3

Es wurde analog dem Beispiel 1 polymerisiert, wobei man in der ersten Polymerisationsstufe anstelle von 90 Minuten nur 60 Minu-5 ten lang polymerisierte.

Beispiel 4

Es wurde analog dem Beispiel 1 polymerisiert, wobei man in der 10 ersten Polymerisationsstufe anstelle von 90 Minuten nur 60 Minuten und in der zweiten Polymerisationsstufe anstelle von 30 Minuten 45 Minuten lang polymerisierte.

Die Zusammensetzungen und Eigenschaften der mehrphasigen Block-15 copolymerisate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Die Viskosität wurde mittels eines Viskosimeters nach Ubbelohde bestimmt, der Gewichtsmittelwert \overline{M}_W und der Zahlenmittelwert \overline{M}_N durch Gelpermeationschromatographie und der Schmelzpunkt durch 20 DSC-Messungen (<u>D</u>ifferential <u>S</u>canning <u>C</u>alorimetry). Die Bestimmung des G-Modul erfolgte nach DIN 53455.

Tabelle

25	Beispiel	1	2	3	4
	Atomverhältnis Aluminium:Zirkonium	800:1	800:1	800:1	800:1
30	Anteil Polymerisat a) am Blockcopolymerisat [Gew%]	80	90	60	50
	Anteil Copolymerisat b) am Blockcopolymerisat [Gew%]	20	10	40	50
35	<u>Produktivität</u> Menge Polymerisat/Menge Trägerkatalysator	2750	3210	2530	2995
	Ausbeute [g]	1833	2140	1687	1997
	Gewichtsmittel (Mw)	376000	310000	401000	417000
40	Molmassenverhältnis (Mw/Mn)	1,87	1,83	1,98	2,01
	Schmelzpunkt [°C]	144,2	145,6	143,2	143,1
	Steifigkeit (G-Modul) [N/mm ²]	675	770	515	410

13

Patentansprüche

Mehrphasige Blockcopolymerisate des Propylens, aus

- a) einem Polymerisat des Propylens mit 0 bis 5 Gew.-% weiterer C_2 - C_{10} -Alk-1-ene,
- b) einem Copolymerisat des Propylens mit 5 bis 98 Gew.-%
 weiterer C₂-C₁₀-Alk-1-ene,

wobei die mehrphasigen Blockcopolymerisate einen Schmelzpunkt von weniger als 155°C aufweisen und eine Steifigkeit (G-Modul) besitzen, die der folgenden Bedingung (I) gehorcht:

15

$$G-Modul > 800 \cdot \frac{M_{a}}{M_{co}}$$
 (I)

worin $M_{a)}$ für die Menge des Propylenpolymerisats a) 20 und M_{co} für die Menge des mehrphasigen Blockcopolymerisats steht.

- Mehrphasige Blockcopolymerisate nach Anspruch 1 mit einem Schmelzflußindex von 0,1 bis 100 g/10 min, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg.
 - 3. Mehrphasige Blockcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend 20 bis 98 Gew.-% des Polymerisats a) und 2 bis 80 Gew.-% des Copolymerisats b).

30

4. Mehrphasige Blockcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend pro 100 Gew.-Teile des mehrphasigen Blockcopolymerisats 0,01 bis 5 Gew.-Teile eines Nukleierungsmittels.

35

45

- Mehrphasige Blockcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Polymerisat a) ein Propylenhomopolymerisat ist.
- 6. Mehrphasige Blockcopolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5, erhältlich durch mehrstufige Polymerisation von Propylen und gegebenenfalls weiteren C₂-C₁₀-Alk-1-enen in Gegenwart von Katalysatorsystemen, die als aktive Bestandteile Metallocenkomplexe von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und oligomere Aluminiumoxidverbindungen enthalten.

14

7. Mehrphasige Blockcopolymerisate nach Anspruch 6, wobei als Metallocenkomplexe von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel II:

5

15

10

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} - Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder $-OR^5$,

wobei R^5 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

30 R¹ bis R⁴ und R⁶ bis R9

Wasserstoff, C₁ bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges
Cycloalkyl, das seinerseits C₁- bis C₁₀-Alkyle als
Substituenten tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder
Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte Gruppen stehen können,
oder Si(R¹⁰)₃ mit

40 R^{10} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

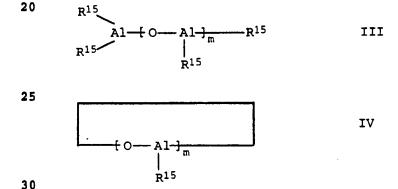
15

Y für
$$R^{11}R^{12}Z$$
 oder $-\frac{R^{11}}{C}C^{-1}C^{-1}$ steht,

wobei Z Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff bedeutet,

10 $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können,

eingesetzt werden und als oligomere Aluminiumoxidverbindungen offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln III oder IV



15

45

wobei R^{15} eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

35 8. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Block-copolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man in einer ersten Polymerisationsstufe bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C und Drücken im Bereich von 1 bis 300 bar Propylen, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer
40 C₂-C₁₀-Alk-1-ene, polymerisiert und dem daraus erhältlichen

Polymerisat a) anschließend in einer zweiten Polymerisationsstufe bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100° C und Drücken im Bereich von 1 bis 300 bar ein Gemisch aus Propylen und weiteren $C_2-C_{10}-Alk-1$ -enen hinzupolymerisiert.

- Verfahren nach Anspruch 8, wobei man die Polymerisation in der ersten und in der zweiten Polymerisationsstufe in der Gasphase durchführt.
- 5 10. Verwendung der mehrphasigen Blockcopolymerisate des Propylens gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
- Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den mehr phasigen Blockcopolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No PCT/EP 94/01591

			.,
A. CLASS IPC 5	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F297/08		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national cl	assification and IPC	
B. FIELD	S SEARCHED		
Minimum of IPC 5	documentation searched (classification system followed by classifi COSF	ication symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent t	hat such documents are included in the fields	searched
Electronic	data base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used	
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	<u> </u>	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	ne relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,41 30 429 (BASF AG) 18 Mar see claims 1-8; examples	rch 1993	1-11
X	EP,A,O 433 990 (HOECHST AG.) 26 see page 2, line 6; examples 1, see page 8, line 53		1-11
X	EP,A,O 373 660 (HILMONT INC.) 2 see claims; examples; tables	0 June 1990	1-5
A	EP,A,O 433 986 (HOECHST AG.) 26	June 1991	
	·		
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
* Special ca	tegories of cited documents:	T later document published after the in	ternational filing date
	ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict wated to understand the principle or invention	
	document but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the	
"L" docum	ent which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the d	ocument is taken alone
O' docum	is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an i document is combined with one or r	nventive step when the nore other such docu-
'P' docum	means ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	ments, such combination being obvious the art. & document member of the same paten	•
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	earch report
5	September 1994	1 4. 09. 94	·
Name and I	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Risswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Loiselet-Taisne,	S

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter and Application No
PCT/EP 94/01591

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-4130429	18-03-93	W0-A-	9306145	01-04-93
EP-A-0433990	26-06-91	DE-A-	3942364	27-06-91
		AU-B-	647433	24-03-94
•		AU-A-	6830190	27-06-91
		US-A-	5280074	18-01-94
EP-A-0373660	20-06-90	AU-B-	616330	24-10-91
,		· AU-A-	4676389	21-06-90
		CA-A-	2005537	14-06-90
		CN-A-	1045983	10-10-90
		IL-A-	92654	12-04-94
		JP-A-	2258854	19-10-90
		US-A-	5298561	29-03-94
EP-A-0433986	26-06-91	DE-A-	3942365	27-06-91
		AU-B-	646826	10-03-94
		AU-A-	6830090	27-06-91
		JP-A-	4114050	15-04-92
		US-A-	5232993	03-08-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nales Aktenzeichen
PCT/FP 94/01591

			761 34701331		
IPK 5	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08F297/08				
Nach der I	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen	Klassifikation und der IPK			
B. RECHI	ERCHIERTE GEBIETE				
Recherchie	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssyn	nbole)			
IFR 3	. C08F				
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen,	soweit diese unter die recherchie	rten Gebiete fallen		
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank	(Name der Datenbank und evd.	verwendete Suchbegriffe)		
			•		
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ang	abe der in Betracht kommenden	Teile Betr. Anspruch Nr.		
x	DE,A,41 30 429 (BASF AG) 18. Mär siehe Ansprüche 1-8; Beispiele	z 1993	1-11		
X	EP,A,O 433 990 (HOECHST AG.) 26. siehe Seite 2, Zeile 6; Beispiel siehe Seite 8, Zeile 53		1-11		
X	EP,A,O 373 660 (HILMONT INC.) 20 1990 siehe Ansprüche; Beispiele; Tabe		1-5		
A	EP,A,O 433 986 (HOECHST AG.) 26.	Juni 1991			
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu hmen	X Siehe Anhang Patentfau	milie		
*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist					
E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist					
"L" Veröffer	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhaft er-	"X" Veröffentlichung von besond kann allein aufgrund dieser	terer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung Veröffentlichung nicht als neu oder auf		
anderer	n zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer n im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden	erfinderischer Tätigkeit beru "Y" Veröffentlichung von besond	hend betrachtet werden Ierer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung		
soll ode ausgefü	er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	kann nicht als auf erfinderis	cher Tätigkeit beruhend betrachtet		
O' Veröffe	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser K	ichung mit einer oder mehreren anderen ategone in Verbindung gebracht wird und		
'P' Veröffer	ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach anspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen i *& Veröffentlichung, die Mitglie			
	abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internation			
5.	September 1994	1 4. 09.	. 94		
Name und P	ostanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bedienstete	er .		
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk				
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Loiselet-Tai	sne, S		

^1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nales Aktenzeichen
PCT/EP 94/01591

Im Recherchenbericht ingeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung			Datum der Veröffendichung
DE-A-4130429	18-03-93	WO-A-	9306145	01-04-93
EP-A-0433990	26-06-91	DE-A- AU-B- AU-A- US-A-	3942364 647433 6830190 5280074	27-06-91 24-03-94 27-06-91 18-01-94
EP-A-0373660	20-06-90	AU-B- AU-A- CA-A- CN-A- IL-A- JP-A- US-A-	616330 4676389 2005537 1045983 92654 2258854 5298561	24-10-91 21-06-90 14-06-90 10-10-90 12-04-94 19-10-90 29-03-94
EP-A-0433986	26-06-91	DE-A- AU-B- AU-A- JP-A- US-A-	3942365 646826 6830090 4114050 5232993	27-06-91 10-03-94 27-06-91 15-04-92 03-08-93